

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE 25. 1. 2005

WIPO
PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2004年 3月 1日

出 願 番 号 Application Number:

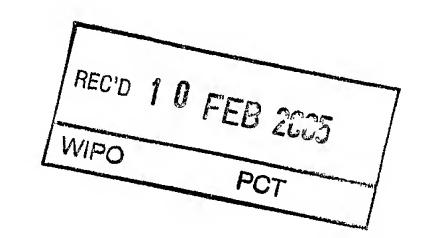
特願2004-056634

[ST. 10/C]:

[JP2004-056634]

出 願 人 Applicant(s):

旭有機材工業株式会社 光洋精工株式会社

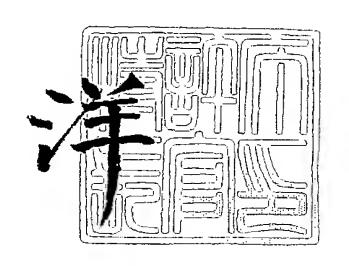


PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2005年 1月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office) "



光洋精工株式会社内

```
【書類名】
               特許願
 【整理番号】
               1043204
 【提出日】
               平成16年 3月 1日
 【あて先】
               特許庁長官 今井
                           康夫 殿
【国際特許分類】
               CO8L 61/06
               CO8J 5/00
               C08K 3/36
               C08K 7/04
               F16H 55/48
【発明者】
   【住所又は居所】
               宮崎県延岡市中の瀬町2丁目5955番地 旭有機材工業株式会
               社内
   【氏名】
               浅井 啓二
【発明者】
   【住所又は居所】
               大阪府大阪市中央区南船場3丁目5番8号
   【氏名】
               新井 大和
【特許出願人】
   【識別番号】
               000117102
   【氏名又は名称】
               旭有機材工業株式会社
【特許出願人】
   【識別番号】
               000001247
   【氏名又は名称】
               光洋精工株式会社
【代理人】
   【識別番号】
               100099759
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
              青木 篤
   【電話番号】
              03-5470-1900
【選任した代理人】
   【識別番号】
               100077517
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
              石田
                  敬
【選任した代理人】
   【識別番号】
              100087413
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
              古賀 哲次
【選任した代理人】
   【識別番号】
              100111903
   【弁理士】
   【氏名又は名称】
              永坂
                  友康
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100082898
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              西山
                  雅也
【手数料の表示】
  【予納台帳番号】
              209382
  【納付金額】
              21,000円
【提出物件の目録】
  【物件名】
              特許請求の範囲
  【物件名】
              明細書 1
```

要約書 1

【物件名】

【物件名】 【援用の表示】

委任状 1 平成16年2月24日提出の包括委任状(旭有機材工業株式会社)

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

レゾール型フェノール樹脂 100 質量部に対し無機繊維 40~100 質量部、カップリング剤処理を施した平均粒子径が $0.5~15~\mu$ mの天然シリカ粉末 30~90 質量部及びゴム成分 1~15 質量部を主成分として配合してなるフェノール樹脂成形材料。

【請求項2】

無機繊維がガラス繊維を50質量%以上含むことを特徴とする請求項1に記載のフェノール樹脂成形材料。

【請求項3】

天然シリカ粉末の形状が破砕形であることを特徴とする請求項1または2記載のフェノール樹脂成形材料。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載のフェノール樹脂成形材料を用いて成形されたことを特徴とする樹脂製プーリ。

【書類名】明細書

【発明の名称】フェノール樹脂成形材料およびその成形材料で成形されたプーリ 【技術分野】

[0001]

本発明は、自動車のエンジン部品等に用いられるフェノール樹脂成形材料に関するものであり、さらに詳しくは、耐摩耗性、特に耐ダスト摩耗性を向上したフェノール樹脂成形材料およびその材料により成形された樹脂製プーリに関するものである。

【背景技術】

[0002]

フェノール樹脂成形材料は耐熱性、寸法安定性に優れていることから、各種分野において金属部品の代替材料として使用されている。自動車分野においても小型軽量化、低コスト化への要求が高まるのに伴ない、各種部品の樹脂化が進められている。特に従来は金属製のものが主だったプーリが樹脂製のものに替りつつあり、種々の形状のものが成形されているが、樹脂製プーリは砂埃等がプーリとゴムベルト間に噛み込んだ状態で使用していると、ベルトとの接触面が摩耗しやすく、従来の金属製プーリに比べ耐用性に劣るという欠点があった。そこで、フェノール樹脂に平均粒子径が20~150 μ mの天然シリカ粉末を配合することにより、耐摩耗性と耐ヒートサイクル性の向上した樹脂製プーリが提唱された。(例えば、特許文献1参照。)。

[0003]

【特許文献1】特開2002-201335号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0004]

しかしながら、該樹脂製プーリは耐ダスト性の向上は見られるものの、耐摩耗性の優れた粒子径の大きなシリカ粉末の影響により金型、成形機等の生産設備への負荷が大きく、設備の寿命が短いという問題があり、更なる改良が求められていた。

【課題を解決するための手段】

[0005]

本発明者らは以上のような従来技術の問題点に鑑み、種々研究を重ねた結果、フェノール樹脂成形材料中にレゾール型フェノール樹脂、無機繊維、カップリング剤処理を実施した、平均粒子径が $0.5\sim15\mu$ mの天然シリカ粉末及びゴム成分を特定の割合で配合させることによって成形品、特にプーリの摩耗性と耐ヒートショック性を維持し、生産設備の高寿命化を見出し、本発明を完成させた。

[0006]

すなわち、本発明は、フェノール樹脂成形材料がレゾール型フェノール樹脂 100 質量 部、無機繊維 $40\sim100$ 質量部、カップリング剤処理実施の平均粒子径が $0.5\sim15$ μ mの天然シリカ粉末 $30\sim90$ 質量部及びゴム成分 $1\sim15$ 質量部を主成分として配合することを第一の特徴とするものであり、また、無機繊維がガラス繊維を 50 質量部以上含むことを第二の特徴とし、天然シリカ粉末の形状が破砕形であることを第三の特徴とするものである。また、本発明は、上記各特徴を有するフェノール樹脂成形材料を用いて成形されたことを特徴とするプーリである。

【発明の効果】

[0007]

本発明のフェノール樹脂成形材料は以上説明したように、耐ダスト摩耗性及び耐ヒートショック性に優れ、機械的強度にも優れた成形品が得られ、生産設備への負荷低減により実用性を向上させたため、特にプーリ用材料に極めて好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0008]

以下、本発明に関し、プーリ用フェノール樹脂成形材料について詳細に説明する。

[0009]

本発明に使用されるレゾール型フェノール樹脂はジメチレンエーテル型あるいはメチロール型のいずれでもよく、固形状でも液状でもよい。なかでも耐ヒートショック性を向上させる目的から平均分子量が600~800の固形状のものが好適に用いられる。このレゾール型フェノール樹脂は、本発明において応力緩和材として配合されるゴム成分を均一に分散させる作用があり、また射出成形時における成形圧力を低下させ、プーリの残存応力を小さくする作用を有することで耐ヒートショック性を向上させるものである。

[0010]

本件明細書においてフェノール樹脂成形材料の量比は、他に断りのない限り「質量部」で表す。

[0011]

本発明に使用されるゴム成分は特に限定されないが、ニトリルゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム及びシリコンゴム等が好適であり、これらのゴム成分は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、ゴム成分はフェノール樹脂100質量部に対して1~15質量部含有することが好ましい。応力緩和効果をもたせ、耐ヒートショック性を向上させるためには、1質量部より多いことが好ましく、応力緩和効果は大きくしたまま製品の表面硬度の著しい低下による耐ダスト摩耗性の低下を防ぐためには15質量部を超えないことが好ましい。

[0012]

本発明で使用される無機繊維としては、ガラス繊維、カーボン繊維、炭化ケイ素繊維、または、チタン酸カリウム繊維等のウィスカを使用することができ、これらは単独で用いてもよく2種以上を組合せて用いてもよいが、なかでもガラス繊維を無機繊維の50質量%以上としたものが、強度、耐熱性及びコスト等の面で好適である。またこのガラス繊維は、フェノール樹脂との接着性をよくする目的で、カップリング剤(シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤など)で表面処理することが望ましい。

$[0\ 0\ 1\ 3]$

本発明においては、この無機繊維はフェノール樹脂100質量部に対し40~100質量部配合される。プーリとしての実使用においての補強効果を高めるためには40質量部より多いことが好ましく、また、ゴムベルトへの攻撃性が高くならないようにするためには100質量部を超えないことが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

本発明においては、カップリング剤処理を実施した平均粒子径 $0.5\sim15\mu$ mの天然シリカ粉末が用いられる。 天然シリカは結晶状態によって結晶シリカと非晶質の溶融シリカに分けられるがそのいずれでもよく、また、天然シリカ粉末の形状として破砕形と円粒形があるが、なかでも破砕形のものは表面に凹凸があるため樹脂との接着表面積を大きくすることができる。

[0015]

本発明において天然シリカ粉末の処理(表面処理)を実施するために使用するカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等が挙げられる

[0016]

そのシラン系カップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β (3, 4 エポキシシンクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ ーグリンドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ ーアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ ーアミノプロピルトリエトキシシラン、 γ ーアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ ーアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ ークロロプロピルトロメトキシシラン等が使用可能であり、これらを単独、又は二種類以上混合して用いることができる。

[0017]



また、そのチタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2ージアリルオキシメチルー1ーブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルトリ(Nーアミノエチルーアミノエチル)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリスにジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリスにジオクチルバンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート等が使用可能であり、これらを単独、又は二種類以上混合して用いることができる。

[0018]

シラン系カップリング剤でもチタネート系カップリング剤でもかまわないが、シラン系カップリング剤のほうが、より好ましい。

[0019]

さらに、カップリング剤処理を実施することによりフェノール樹脂との接着強度を向上し、プーリの可動による摩擦抵抗によるシリカ粉末の脱落を防止できる。また、材料の表面硬度向上の効果を大きくし、耐ダスト性の低下を防ぐためにはシリカ粉末の平均粒径が 0.5μ mより大きいことが好ましく、プーリの耐摩耗性を向上させ、プーリ成形時に使用する金型、射出成形機等の生産設備への負荷を小さくし、設備の摩耗による寿命の低下を防ぐためには、 15μ mより小さいことが好ましい。

[0020]

カップリング剤は、シリカ粉末100質量部に対して0.5~3質量部配合することが好ましい。天然シリカ粉末と樹脂との一体化を促進し、接着強度を向上させ、耐摩耗性等の充分な効果を与えるためには0.5質量部より多いことが好ましく、得られた製品の外観を損なわないためには、3質量部を超えないことが好ましい。

[0021]

天然シリカ粉末は、フェノール樹脂100質量部に対して30~90質量部配合することが好ましい。プーリ表面におけるシリカ粉末の割合の不足を防ぎ耐摩耗性に充分な効果を与えるためには30質量部より多いことが好ましく、相対的な樹脂量の減少によるフェノール樹脂とシリカ粉末との接着力の低下を防ぎ、シリカ粉末がプーリ表面から脱落しやすくなることをおさえるためには、90質量部を超えないように配合することが好ましい

[0022]

以上の説明のとおり、本発明においては、レゾール型フェノール樹脂、無機繊維、カップリング剤処理を施した $0.5\sim15\mu$ mの平均粒子径の天然シリカ粉末及びゴム成分を特定の割合で含有する樹脂組成物とすることにより、すなわち各構成の組み合わせにより所期の目的を達成することができる。

[0023]

本発明の成形材料には、所望により従来フェノール樹脂成形材料において慣用されている各種添加剤、例えばステアリン酸カルシウム等の離型剤、酸化マグネシウムなどの硬化促進剤、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤、ヒンダーアミン系の光安定剤、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤及び着色剤などを添加することができる。 さらに、本発明の成形材料には綿布繊維、アラミド繊維等をはじめとする有機繊維を、本発明の目的を妨げない範囲で添加することができる。本発明の成形材料は、加圧ニーダー、二軸押出機、ヘンシェルミキサー及びミキシング熱ロール等で加熱混練し、パワーミル等を用いて粉砕することによって製造することができ、また公知の成形方法、例えば射出成形、トランスファー成形及び圧縮成形等の方法によって所望形状のプーリを成形することができる。

【実施例】

[0024]



以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、各特性の測定は以下にしたがって評価した。

(1) スパイラルフロー

以下の条件で渦巻き線香状の成形品をトランスファー成形し、その渦の長さをスパイラルフロー値とした。

[0025]

金型:ポット直径100mm ピッチ18mm 長さ1000mm 成形条件:金型温度165℃ 成形圧力5.3MPa 試料50g

- (2)曲げ強さ、曲げ弾性率
- JIS K 6911に準拠し、曲げ強さ、曲げ弾性率を測定した。
- (3) ロックウェル硬度
 - JIS K 6911に準拠し、ロックウェル硬度を測定した。
- (4) ざらつき摩耗体積
- JIS K 7204による摩耗試験において、2000回転までの減少体積を測定した
- (5) プーリダスト試験(プーリ摩耗性、ベルト攻撃性)

ダスト量1kg/m3、回転数 $0\sim7000$ rpm、荷重980Nの条件でプーリダスト試験を行い、400hr可動後の摩耗状態を確認し、ゴムベルトとの摺動面であるプーリ外周溝部に摩耗が認められないものには〇、摩耗が認められるものについては×とした。また、ゴムベルトへの攻撃性については、攻撃性の認められないものには〇、認められたものには×とした。

- (6) 耐ヒートショック性
- -40及び120℃各30minを1000サイクル実施後のクラックを確認し、クラック発生のないものには○、またクラック発生が確認されたものは×として示した。
- (7) ノズルチップ摩耗

射出成形機に簡易ノズルチップ(材質:S-45C)を取り付け、材料を100g/ショットを300回実施したときのノズルチップ摩耗量を測定した。 実施例1

ジメチレンエーテル型レゾール樹脂 [旭有機材工業(株)製、数平均分子量800] 100質量部、ガラス繊維 [日本電気硝子(株)製] 75質量部、天然シリカ粉末 [(株)龍森製、平均粒子径1. 5μ m、カップリング剤処理済み] 65質量部、ニトリルゴム [JSR (株)製、PNC-38] 12質量部、消石灰 6 質量部、酸化マゲネシウム 5 質量部、ステアリン酸亜鉛 5 質量部を配合し均一に混合した後、熱ロールにて均一に加熱混練してシート状にし、冷却後パワーミルで粉砕しグラニュール状の成形材料を製造した。

[0026]

得られた成形材料を、

シリンダー温度:前部85℃、後部50℃、

金型温度: 180℃、 硬化時間: 60秒

の条件で射出成形を行い、性能評価用試験片及びプーリを作製した。得られた試験片について、曲げ強さ、曲げ弾性率、ロックウェル硬度及びざらつき摩耗体積を測定した。また得られたプーリについて、プーリダスト試験によってプーリ摩耗性及びベルト攻撃性を評価し、さらには耐ヒートショック性を評価した。また、ノズルチップ摩耗について、試験片作成後、試験用ノズルチップを装着し、材料の射出のみを300回繰り返し実施し、ノズルチップに付着している材料を全て取り払い、試験前後の重量差をノズルチップ摩耗量とした。その結果を表1に示す。

実施例2~3及び比較例1~10

配合割合を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして実施し、成形材料を製造したのち各試験片及びプーリを作製し、性能を評価した。その結果を表1に示す。

[0027]

表1の結果より、実施例1~3において、本発明のフェノール樹脂成形材料を用いた成 形品は、プーリダスト試験においても摩耗が見られないことから耐ダスト性に優れ、耐ヒ ートショック試験においてもクラックが発生せず、耐ヒートショック性に優れていること が確認された。

[0028]

さらに、ノズルチップ摩耗試験においても比較例の1/10~1/50まで低減でき、 設備への負荷低減効果も大きく、実用性に富んでいることが確認された。一方、比較例1 ~6で平均粒子径が25~150µmの天然シリカ粉末を用いた場合は、カップリング剤 処理の有無にかかわらず、ノズルチップ摩耗が大きく、設備寿命の点で不具合を生じた。 比較例 7~9で平均粒子径が 0.5~10 μmでカップリング剤処理未実施の天然シリカ 粉末を用いた場合は、摩耗体積が大きくプーリダスト試験において摩耗が見られ、耐ダス ト性が悪かった。また比較例 1 0 で平均粒子径が 0. 5 μ m より小さいものを用いた場合 はスパイラルフロー性、耐ダスト性に劣り、特にプーリ摩耗が悪かった。

【産業上の利用可能性】

[0029]

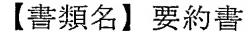
本発明に従えば、生産設備に負荷をかけることなく、耐ダスト性に優れた樹脂製プーリ を得ることができ、軽量化の要求される自動車・産業機械用の金属プーリからの代替を大 幅に促進するものである。

[0030]



【表1】

| | 11 | | <u> </u> | _ | 1 | | T | | B | | · | | | | | - | | | | | | | | | | | - |
|--------|----------------|-------------|----------|---------------|----------|----|----------------------------|----|-----------------------------|--|----|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------|----|-----|--------|----------|---------------|------------|------------|-----------------|---------------|---------------------------|-----------|------|
| 比較例10 | 100 | 75 | 1 | | I | 1 | 1 | | |] | | | 1 | 1 | 65 | 12 | 9 | 5 | 5 | 280 | 143 | 13, 900 | | 68.2 | ×O | 0 | 0.05 |
| 比較例9 | 100 | 75 | (| | 1 | | | | 1 | | | I | 1 | 65 | I | 12 | 9 | 5 | 5 | 510 | 152 | 13, 900 | 100 | 53. 2 | ×O | 0 | 0.10 |
| 比較例8 | 100 | 75 | | ı | Í | ı | 1 | l | 1 |] | 1 | | 65 | l | I | 12 | 9 | 5 | 5 | 490 | 159 | 14,000 | 101 | 64.8 | ×O | 0 | 0.03 |
| 比較例フ | 100 | 75 | 1 | İ | Approx | 1 | | ŀ | 1 | 1 |] | 65 | - | 1 | 1 | 12 | 9 | 5 | 5 | 470 | 160 | 14,000 | | 69. 5 | ×O | 0 | 0.03 |
| 比較例6 | 100 | 75 | | 1 | J | 1 | l | 1 | | 1 | 65 | | ı | ı | _ | 12 | 9 | 5 | 5 | 530 | 142 | 13, 800 | 97 | 31.8 | 00 | 0 | 1.05 |
| 比較例5 | 100 | 75 | 1 | | ŀ | | ı | ı | 1 | 65 | 1 | ı | I | 1 | - | 12 | 9 | 5 | 5 | 480 | 158 | 14,000 | 99 | 33.0 | 00 | 0 | 0.93 |
| 比較例4 | 100 | 75 | _ | ı | 1 | ì | 1 | 1 | 65 | , manage of the state of the st | - | 1 |] | 1 | 1 | 12 | 9 | 5 | 5 | 475 | 162 | 14, 100 | | 32.3 | 00 | 0 | 0.72 |
| 比較例3 | 100 | 75 | | 1 | _ | - | 1 | 65 | 1 | 1 | | ŀ | 1 | 1 | 1 | 12 | 9 | 5 | 5 | 520 | 135 | 13, 400 | | 35.9 | 00 | 0 | 1.07 |
| 比較例2 | 100 | 75 | 1 | 1 | 1 | 1 | 65 | | | ľ | | 1 | I | ļ | 1 | 12 | 9 | 5 | 5 | 480 | 153 | 13, 800 | - 6 | 36.2 | 00 | 0 | 0.83 |
| 比較例1 | 100 | 75 | I | - | | 65 | _ | - | l | | | 1 | Ţ | | | 12 | 9 | ro. | 5 | 480 | 156 | 14, 200 | - 4 | 34. 7 | 00 | 0 | 0.66 |
| 実施例3 | 100 | 75 | - | _ | 65 | 1 |] |] | | I | 1 | l | - | *** | | 12 | 9 | 5 | 5 | 520 | 158 | 13, 500 | ₹ | 33.6 | 00 | 0 | 0.06 |
| 実施例2 | | 75 | _ | 99 | _ | | _ | | | | | | | _ | _ | 12 | 9 | 5 | 5 | 500 | 166 | 14,000 | 101 | 36. 5 | 00 | 0 | 0.03 |
| 実施例1 | 100 | 75 | 92 | - | l | | | _ | | _ | L | - | | 1 | 1 | 12 | | | 5 | 420 | 163 | 13,800 | Aures . | 38. 2 | 00 | 0 | 0.02 |
| (XE) | ジ 好ンエーが型リゾール樹脂 | | /粉末0 | - EEH | | | 天然沙が粉末50μm (か7・1少が剤未処理) | | 天然沙が粉末25μm (カップ いが 剤処理品) | 天然沙が粉末50μm (カップリング剤処理品) | 医第 | 天然沙が粉末0.5μm (カップリング剤未処理) | 天然沙/粉末1.5μm (カップ・リング・剤未処理) | 天然沙が粉末10μm (カップリング剤未処理) | たシリカリング | | 消石灰 | 酸化功,初山 | ステアリン酸亜鉛 | スパイラルフロー (mm) | 曲げ強さ (MPa) | 曲げ弾性率(MPa) | ロックケエル硬度(Hスケール) | ざらつき摩耗体積(mm³) | プーが、小試験プール産業性、小ののでは、一のでは、 | 献t-1>33少性 | |



【要約】

【課題】 耐ダスト摩耗性、耐ヒートショック性および機械的強度に優れ、また生産設備への負荷低減のできる成形品用のフェノール樹脂成形材料、特にプーリ用材料の提供。

【解決手段】 レゾール型フェノール樹脂100質量部に対し無機繊維40~100質量部、カップリング剤処理を施した平均粒子径が $0.5~15~\mu$ mの天然シリカ粉末30~90質量部及びゴム成分1~15質量部を主成分として配合してなるフェノール樹脂成形材料。無機繊維として、ガラス繊維、天然シリカ粉末の形状として破砕形のものを使用することができる。成形品として樹脂製プーリが挙げられる。

【選択図】 なし



特願2004-056634

出願人履歴情報

識別番号

[000117102]

変更年月日
 変更理由]
 住 所

氏 名

1990年 8月21日

新規登録

宮崎県延岡市中の瀬町2丁目595番地

旭有機材工業株式会社

特願2004-056634

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001247]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南船場3丁目5番8号

氏 名

光洋精工株式会社